

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C23G 5/032, C11D 7/26, 1/66 C11D 3/20	AI	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/20835 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1992 (26.11.92)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01044</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1992 (13.05.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 16 580.2 21. Mai 1991 (21.05.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : NIEENDICK, Claus [DE/DE]; Gissenweg 76, D-4150 Krefeld (DE). SCHMID, Karl [DE/DE]; Stifterstraße 10, D-4020 Mettmann (DE). MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Rehwechel 2, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
(54) Title: USE OF 2-ETHYLHEXYL ESTERS OF FATTY ACIDS AS COLD-CLEANING AGENTS		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTSÄURE-2-ETHYLHEXYLESTERN ALS KALTREINIGUNGSMITTEL		
(57) Abstract		
<p>Disclosed is the use of 2-ethylhexyl esters of fatty acids, optionally mixed with emulsifiers, solubilizers, corrosion inhibitors and/or water, as low-viscosity agents for the cold cleaning of metal surfaces contaminated mainly with oil. Such agents are non-toxic when inhaled and completely biodegradable.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Fettsäure-2-ethylhexylester, gegebenenfalls in Abmischung mit Emulgatoren, Lösungsvermittlern, Korrosionsinhibitoren und/oder Wasser eignen sich als niedrigviskose, nicht-inhalationstoxische und vollständig biologisch abbaubare Kaltreinigungsmittel für überwiegend överschmutzte Metalloberflächen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanken
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Canada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verwendung von Fettsäure-2-ethylhexylestern als Kaltreinigungsmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fettsäure-2-ethylhexylestern als Kaltreinigungsmittel für überwiegend ölverschmutzte Metalloberflächen sowie Mittel, die diese Ester enthalten.

Die Kaltreinigung stellt ein vielbenutztes Verfahren zur Vorbereitung und Pflege von Werkstoffen oder Fertigprodukten dar. Im allgemeinen handelt es sich dabei um das Entfernen von Fetten, Ölen, Teer, Bitumen, Schmiermitteln, Wachsen und ähnlichen hydrophoben Materialien von harten Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen. In diesen zu entfernenden Stoffen können jedoch auch andere Materialien, wie beispielsweise Sand, Staub, Korrosionsprodukte oder Reste verschiedenster Lösungsmittel enthalten sein. Die Kaltreinigung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 10 bis 40°C durchgeführt, wobei man die zu reinigenden Werkstücke mit dem Kaltreiniger abwäscht, in das Mittel eintaucht oder mit dem Mittel berieselt, besprüht oder anderweitig in Kontakt bringt.

Als Mittel für die Kaltreinigung eignen sich Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid. Stoffe dieser Art sind jedoch aus arbeitsmedizinischer Sicht und aus ökologischen Gründen bedenklich und erfordern daher

- 2 -

umfangreiche Maßnahmen zur Arbeitssicherheit und Rückgewinnung zum Schutz von Mensch und Umwelt.

Anstelle der Halogenkohlenwasserstoffe finden daher für die Kaltreinigung bevorzugt Benzindestillate Verwendung, die zwar aus ökotoxikologischer Sicht weniger bedenklich sind, jedoch über eine vergleichsweise geringe Reinigungsleistung verfügen. In der Deutschen Patentanmeldung DE 35 37 619 A1 wird daher vorgeschlagen, als Mittel zur Kaltreinigung 0,2 bis 6 gew.-%ige Lösungen von Fettsäurealkylestern mit einer Gesamtzahl von 12 bis 40 Kohlenstoffatomen in Benzindestillaten zu verwenden. Obgleich die Reinigungsleistung derartiger Mittel durchaus zufriedenstellend ist, bestehen jedoch aus arbeitsmedizinischer und ökologischer Sicht nachwievor ernsthafte Bedenken, da die Mitverwendung von Benzindestillaten in den Mitteln einerseits eine potentielle inhalationstoxische Gefährdung darstellt und infolge mangelhafter biologischer Abbaubarkeit andererseits zu einer ernsthaften CSB- Belastung der Abwässer beiträgt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue Mittel zur Kaltreinigung von Metalloberflächen zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Fettsäure-2-ethylhexylestern, gegebenenfalls in Abmischung mit Emulgatoren, Lösungsvermittlern, Korrosionsinhibitoren und/oder Wasser als Kaltreinigungsmittel für überwiegend ölverschmutzte Metalloberflächen.

Obgleich die Eignung von Fettsäurealkylestern für die Kaltreinigung prinzipiell bekannt ist, wurde überraschenderweise gefunden,

- 3 -

daß sich mit Fettsäure-2-ethylhexylestern, gegebenenfalls in Kombination mit Emulgatoren, Lösungsvermittlern und Korrosionsinhibitoren und/oder Wasser, eine besonders vorteilhafte Reinigungsleistung erzielen läßt. Der Vorteil der Erfindung ist insbesondere darin zu sehen, daß eine Mitverwendung von Benzindestillaten überflüssig wird. Fettsäure-2-ethylhexylester und die sie enthaltenden Mittel sind nicht-inhalationstoxisch, biologisch vollständig abbaubar und niedrigviskos. Da Fettsäure-2-ethylhexylester eine besonders hohe Affinität zu Metalloberflächen zeigen, werden diese nicht vollständig entfettet, vielmehr bildet sich ein feiner Esterfilm, der einen zusätzlichen erwünschten Korrosionsschutz bietet.

Fettsäure-2-ethylhexylester stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie, beispielsweise durch Veresterung von Fettsäuren mit 2-Ethylhexanol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure oder Zinnschliff erhalten werden können.

Erfindungsgemäß können 2-Ethylhexylester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung eingesetzt werden. Typische Beispiele sind die 2-Ethylhexylester der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure. Wie in der Fettchemie üblich, kommen auch Ester von technischen Fettsäurefraktionen in Betracht, wie sie bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, beispielsweise von Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Rüböl, Sonnenblumenöl oder Rindertalg anfallen. Bevorzugt sind 2-Ethylhexylester von Fettsäuren mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, insbesondere auf Basis von C₁₂-14-Kokosfettsäure.

- 4 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Mittel zur Kaltreinigung von überwiegend ölverschmutzten Metalloberflächen enthaltend

a) Fettsäure-2-ethylhexylester

sowie gegebenenfalls

- b1) Emulgatoren,
- b2) Lösungsvermittler,
- b3) Korrosionsinhibitoren und/oder
- b4) Wasser.

Mittel mit besonders hoher Reinigungsleistung zeichnen sich dadurch aus, daß sie 2-Ethylhexylester von Fettsäuren mit 6 bis 22, insbesondere 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung enthalten.

Die Fettsäure-2-ethylhexylester (Komponente a) können alleine oder aber in Kombination mit einem oder mehreren der genannten Inhaltsstoffe (Komponenten b1 - b4) eingesetzt werden. Es ist beispielsweise möglich, den 2-Ethylhexylester in 100 gew.-%iger Form oder in Form eines Konzentrats mit einem Estergehalt von mindestens 15 Gew.-% in den Handel zu bringen und am Ort der Reinigung mit Wasser auf eine Anwendungskonzentration von beispielsweise 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - zu verdünnen. Bevorzugt sind jedoch Mittel, die neben den 2-Ethylhexylestern noch mindestens einen Emulgator, Lösungsvermittler und/oder Korrosionsinhibitor enthalten.

- 5 -

Unter Emulgatoren sind im folgenden Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung zu verstehen.

Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, die nach dem bekannten und im großtechnischen Maßstab etablierten Verfahren der basenkatalysierten Alkoxylierung von Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen erhalten werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen sowie von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 2 bis 10 Mol Ethylenoxid und 1 bis 5 Mol Propylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Emulgatoren können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

Als Lösungsvermittler kommen Stoffe in Betracht, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Guerbetalkoholen mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, Butyldiglycol sowie Umsetzungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid mit Fettsäureglycerid-ester mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung im Fettsäurerest gebildet wird.

Guerbetalkohole stellen verzweigte primäre Alkohole dar, die beispielsweise durch Eigenkondensation von linearen primären Alkoholen mit beispielsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von Alkalikatalysatoren erhalten werden [Soap, Cosm. Chem. Spec., 52 (1987)].

- 6 -

Auch die Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Fettsäureglyceridestern sind bekannt. Bei der Herstellung dieser Stoffe werden Ethylenoxideinheiten in die Esterbindung natürlicher oder synthetischer Mono-, Di- oder Triglyceride eingeschoben bzw. an vorhandene freie Hydroxylgruppen angelagert. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid mit Kokosöl, Palmöl, Palmkernöl, Rüböl, Sonnenblumenöl, Rindertalg, Laurinsäuremonoglycerid, C₁₂₋₁₄-Kokosfettsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid oder Ölsäuremonoglycerid. Die Lösungsvermittler können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

Unter Korrosionsinhibitoren sind Fettsäurealkanolamide mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung im Festsäurerest und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkanolrest zu verstehen. Typische Beispiele sind Laurinsäureethanolamid, Stearinsäuredipropylamid, C₁₂₋₁₄-Kokosfettsäuretriethanolamid und insbesondere Ölsäureethanolamid. Die Korrosionsinhibitoren, die daneben noch eine co-emulgierende Wirkung besitzen, können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein.

Die Mittel können wasserfrei in den Handel gelangen und erst vor Ort auf eine Anwendungskonzentration von beispielsweise 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - verdünnt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, wasserhaltige Konzentrate oder bereits auf Anwendungskonzentration verdünnte wäßrige Lösungen herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich beispielsweise zur Wäsche von Motoren oder Motorteilen. Sie können ferner für die Reinigung

von metallischen Oberflächen vor einer Grundierung, Lackierung oder Beschichtung eingesetzt werden. Auch die zuverlässige Entfernung von Konservierungsstoffen zum Zwecke des Transports, beispielsweise von Konservierungswachs auf der Oberfläche von fabrikneuen Automobilen, kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kaltreiniger vorgenommen werden. Weitere Einsatzgebiete für die erfindungsgemäßen Mittel ist die Kaltreinigung verschiedener Oberflächen, beispielsweise von Gläsern, keramischen Stoffe, wie Fliesen, diversen lackierten, emaillierten oder beschichteten Oberflächen sowie von Oberflächen von Chemiewerkstoffen.

In Kombination mit üblichen anionischen, nichtionischen oder amphoteren Tensiden, wie beispielsweise Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, alpha-Sulfofettsäureestern, Alkansulfonaten, Isethionaten, Tauriden, Sarcosiden, Ethercarbonsäuren, Alkylglucosiden, Alkylamidobetainen oder Imidazoliniumbetainen eignen sich die Mittel ferner zur Herstellung von Handwaschpasten.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Die Überprüfung der reinigenden Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wurde in einem Tauchtest an eisernen Prüfplatten durchgeführt, die zuvor mit einem Standardschmutz behandelt worden waren.

a) Herstellung des Standardschmutzes

gem. Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung TL 6850-017:

100 g einer Mischung enthaltend 30 g Eisen-(III)-oxid, 20 g Motoröl 20 W/50, 20 g Getriebeöl SE90, 10 g Ruß, 10 g Seesand, 9 g Schmierfett (Gleitlagerfett M0) und 1 g Bentonit wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff dispergiert.

b) Wirkungstest

Eisenprüfplatten (0,2 x 2,5 x 5 cm) wurden in den Standardschmutz getaucht, mindestens 1 h an der Luft bei 20°C getrocknet und danach gewogen. Die angeschnutzten Eisenplatten wurden sodann bei 20°C 5 min in je 50 ml der Rezepturen A, B, C und D (Zusammensetzung vgl. Tab.1) getaucht. Anschließend wurden die tropfnassen Prüfplatten mit jeweils 100 ml Leitungswasser abgespritzt, 5 min an der Luft und 20 min im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Nach einem abschließenden Trocknen an der Luft über einen Zeitraum von 30 min wurden die Prüfplatten rückgewogen.

Das Verhältnis des entfernten Schmutzes zum ursprünglich aufgetragenen Schmutz wurde als %-Reinigungswirkung (%-R) angegeben (vgl. Tab.2).

- 9 -

Tab.1: Zusammensetzung der Beispielrezepturen
Angaben in Gew.-%

Rezeptur	A	B	C	D
EHK	24	17	94	94
G20	5	7	-	-
D04	4	-	-	-
LS6	10	5	-	-
LS45	-	-	5	2
LS54	-	-	-	3
RHE	-	7	-	-
BDG	3	-	-	-
COD	6	4	1	1
H ₂ O	46	60	-	-

Tab.2: Reinigungsleistung der Beispielrezepturen

Rezeptur	<u>Reinigungsleistung</u> %-R
A	95,4
B	93,2
C	95,6
D	96,8

Liste der verwendeten Substanzen:

EHK : C₁₂₋₁₄-Kokosfettsäure-2-ethylhexylester;
G20 : C₂₀-Guerbetalkohol;
D04 : Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid
an Octanol;
LS6 : Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 6 Mol Ethylenoxid
an einen C_{12/14}-Kokosfettalkohol;
LS45 : Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 4 Mol Propylenoxid
und 5 Mol Ethylenoxid an einen C_{12/14}-Kokosfettalkohol;
LS54 : Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 5 Mol Propylenoxid
und 4 Mol Ethylenoxid an einen C_{12/14}-Kokosfettalkohol;
RHE : Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid
an ein C_{12/14}-Kokosfettsäuretriglycerid;
BDG : Butyldiglycol;
COD : Ölsäurediethanolamid.

- 11 -

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettsäure-2-ethylhexylestern, gegebenenfalls in Abmischung mit Emulgatoren, Lösungsvermittlern, Korrosionsinhibitoren und/oder Wasser als Kaltreinigungsmittel für überwiegend ölverschmutzte Metalloberflächen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Ethylhexylester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung einsetzt.
3. Mittel zur Kaltreinigung von überwiegend ölverschmutzten Metalloberflächen enthaltend
 - a) Fettsäure-2-ethylhexylester
sowie gegebenenfalls
 - b1) Emulgatoren,
 - b2) Lösungsvermittler,
 - b3) Korrosionsinhibitoren und/oder
 - b4) Wasser.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2--Ethylhexylester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung enthalten.
5. Mittel nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylen-

- 12 -

- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung enthalten.
6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Lösungsvermittler ausgewählt aus der Gruppe, die von Guerbetalkoholen mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, Butyldiglycol und Umsetzungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid mit Fettsäureglycerid-ester mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung im Fettsäurerest gebildet wird, enthalten.
 7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäurealkanolamide mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung im Fettsäurerest und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkanolrest enthalten.
 8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Fettsäure-2-ethylhexylester in Mengen von 15 bis 100 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
 9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Emulgatoren in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
 10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Lösungsvermittler in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

- 13 -

11. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Korrosionsinhibitoren in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/EP 92/01044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. ⁵ : C 23 G 5/032; C 11 D 7/26; C 11 D 1/66; C 11 D 3/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. ⁵ : C 23 G; C 11 D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE, A, 3 915 010 (UK MINERALÖLWERKE WENZEL AND WEIDMANN GMBH) 15 November 1990 see column 2, line 42 - column 3, line 21; claims 1,3-6	1-5,8,9
Y	DE, A, 1 792 455 (CHEMISCHE WERKE MÜNCHEN OTTO BÄRLOCHER GMBH) 11 November 1971 see claims 1,2	1-4
Y	WO, A, 9 008 603 (PETROFERM INC) 9 August 1990 see claims 1-3	5,8,9
E	EP, A, 0 498 545 (DU PONT) 12 August 1992 see claims 1-9; examples 2,4	1-5,8,9
A	DE, A, 3 537 619 (BAYER AG) 23 April 1987 cited in the application	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 September 1992 (11.09.92)		Date of mailing of the international search report 30 September 1992 (30.09.92)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201044
SA 59710

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3915010	15-11-90	None	
DE-A-1792455	11-11-71	None	
WO-A-9008603	09-08-90	US-A- 4934391 AU-A- 3428789 JP-T- 4503079	19-06-90 24-08-90 04-06-92
EP-A-0498545	12-08-92	None	
DE-A-3537619	23-04-87	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01044

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Kl. 5	C23G5/032;	C11D7/26; C11D1/66; C11D3/20
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Kl. 5	C23G ; C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	DE,A,3 915 010 (UK MINERALÖLWERKE WENZEL AND WEIDMANN GMBH) 15. November 1990 siehe Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 3, Zeile 21; Ansprüche 1,3-6	1-5,8,9
Y	DE,A,1 792 455 (CHEMISCHE WERKE MÜNCHEN OTTO BÄRLOCHER GMBH) 11. November 1971 siehe Ansprüche 1,2	1-4
Y	WO,A,9 008 603 (PETROFERM INC) 9. August 1990 siehe Ansprüche 1-3	5,8,9
E	EP,A,0 498 545 (DU PONT) 12. August 1992 siehe Ansprüche 1-9; Beispiele 2,4	1-5,8,9
A	DE,A,3 537 619 (BAYER AG) 23. April 1987 in der Anmeldung erwähnt	
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst um oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHERENIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts	
11. SEPTEMBER 1992	30. 09. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten	
EUROPÄISCHES PATENTAMT	LANDAIS A.M. <i>Landais</i>	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201044
SA 59710

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 11/09/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3915010	15-11-90	Keine	
DE-A-1792455	11-11-71	Keine	
WO-A-9008603	09-08-90	US-A- 4934391 AU-A- 3428789 JP-T- 4503079	19-06-90 24-08-90 04-06-92
EP-A-0498545	12-08-92	Keine	
DE-A-3537619	23-04-87	Keine	

EPO FORM 1002

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82